

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10003922 A**

(43) Date of publication of application: **06.01.98**

(51) Int. Cl

H01M 4/58
C01B 31/02
C01B 31/04
C10C 3/02
C10C 3/04
C10C 3/10
H01M 4/02

(21) Application number: **08174399**

(22) Date of filing: **14.06.96**

(71) Applicant: **NIPPON CARBON CO LTD**

(72) Inventor: **ICHIKAWA HIROSHI**
YOKOYAMA AKIRA
KAWAI TAKANOBU

(54) CARBON OR GRAPHITE POWDER FOR LITHIUM BATTERY NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for obtaining carbon powder and graphite powder having a small specific surface and a nearly spherical shape, and is suitable for lithium battery negative material, with a bulk mesophase as the starting raw material, by mass production inexpensively without trouble in environmental and safety aspects.

SOLUTION: Bulk phase pitch; wherein mesophase quantity is 80wt.% or more, and a volatilization part is 25wt.% or less; is powdered into a means particle diameter of 3-20 μ m, and then is oxidized light, so that an oxygen containing ratio can be 2-8wt.%. This oxidized mesophase pitch is heated up to 30-50°C, and a mold obtained by molding the resultant pitch under pressure,

by an isotropic pressure molding method of a molding forming method oxidized as necessary, and then heated up to 600-3000°C in an inert or own atmosphere to be carbonized or graphitized, and finally crushed and grain size uniformized.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-3922

(43)公開日 平成10年(1998)1月6日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58			H 0 1 M 4/58	
C 0 1 B 31/02	1 0 1		C 0 1 B 31/02	1 0 1 B
	1 0 1			1 0 1 B
C 1 0 C 3/02			C 1 0 C 3/02	A
3/04			3/04	A
審査請求 有 請求項の数3 F D (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-174399

(22)出願日 平成8年(1996)6月14日

(71)出願人 000228338

日本カーボン株式会社

東京都中央区八丁堀2丁目6番1号

(72)発明者 市川 宏

神奈川県横浜市栄区庄戸2-5-16

(72)発明者 横山 昭

神奈川県横浜市磯子区森2-18-9

(72)発明者 河井隆伸

東京都世田谷区下馬3-39-7

(54)【発明の名称】 リチウム電池負極材料用炭素または黒鉛粉末

の製造方法

(57)【要約】

【課題】 バルクメソフェーズを出発原料として、比表面積が小さく、略球状でリチウム電池負極材として、好適な炭素粉末、黒鉛粉末を大量生産で安価に環境、安全面で問題なく得る方法を提供する。

【解決手段】 メソフェーズ量が80wt%以上でかつ揮発分が25wt%以下であるバルクフェーズピッチを平均粒子径3~20μmに粉碎した後、酸素含有率が2~8wt%となるように軽度酸化処理し、該バルクメソフェーズピッチを30℃~50℃に加温し、等方圧成形法または型込み成形法で加圧成形して得た成形体を、必要に応じて酸化処理をした後、不活性または自己雰囲気中で600℃~3000℃に加熱して炭素化または黒鉛化した後、粉碎、整粒することを特徴とするリチウム電池負極材料用炭素または黒鉛粉末の製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メソフェーズ量が80wt%以上でかつ揮発分が25wt%以下であるバルクメソフェーズピッチを平均粒子径3～20μmに粉碎した後、酸素含有率が2～8wt%となるよう軽度酸化処理し、該バルクメソフェーズピッチを30～50℃に加温し、等方圧成形法または型込み成形法で加圧成形して得た成形体を、必要に応じ酸化処理をした後、不活性または自己雰囲気中で600℃～3000℃に加熱して炭素化または黒鉛化した後、粉碎・整粒することを特徴とするリチウム電池負極材用炭素または黒鉛粉末の製造法。

【請求項2】 N₂ ガス吸着によるBET法比表面積が、8m²/g以下で粉体粒子形状がエッジレスで角が丸みを帯び、かつ粒子の長径aと短径bの比a/bが1≤a/b≤3であるような、請求項1のリチウムイオン電池電極材料の炭素または黒鉛粉末。

【請求項3】 レザラマン分光法測定におけるスペクトルで炭素網面の積層構造を示す1580cm⁻¹付近のピークと乱層構造を示す1360cm⁻¹付近のピークの強度比I₁₃₆₀/I₁₅₈₀で表わされるR値が励起波長5145Åを用いた時0.45以下であるような請求項1のリチウムイオン電池電極材料用炭素または黒鉛粉末。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は、リチウム電池負極用材料として好適な炭素または黒鉛粉末に関し、詳しくはバルクメソフェーズピッチを出発原料として、特定の工程、処理条件で製造される、略球状で比表面積が小さい炭素または黒鉛粉末およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来よりリチウム電池用負極材には、各種の炭素粉末または黒鉛粉末が用いられている。近年、最もよく使用されるのは、導電性にすぐれ、球状に近く、充填性にすぐれたメソカーボンマイクロビーズである。

【0003】 しかし、このメソカーボンマイクロビーズは、例えば、特開平1-219010号、特開平1-212208号の発明のように、製造の際に、マトリックスピッチからビーズを分離するのに多量の溶剤を使用するため、製造時の環境面で問題がある。

【0004】 そこで、本発明者らは先に、多量の溶剤を使用することなく環境面、コスト面で有利に、略球状で導電性にすぐれた炭素粉末、黒鉛粉末を得る方法として、特願平6-36396号 出願した。

【0005】 この出願は、バルクメソフェーズピッチを出発原料として表層を酸化処理した後、高温熱処理することの特徴とし、多量の溶剤を使用せずに球状に近く導電性にすぐれ、球状に近い炭素粉末、黒鉛粉末を得るための方法としてメリットが高い。

【0006】 しかし、粉体特に粒度の小さな微粉体の性

質を踏まえると、大量生産を行なう際に、環境面等で問題がなく、かつリチウム電池負極材として、すぐれた特性の炭素粉末、黒鉛粉末を得る手段が望まれている。すなわち、一般に微粉体を扱うには、粉塵の飛散による作業への影響、周囲の環境に対する汚染、また粉塵爆発等の危険性を考慮する必要がある。

【0007】 対策として粉体の輸送、移動にはパイプラインを用いた空気輸送が挙げられ反応器も密閉度の高いものが選ばれる。特に粉体が加熱処理を受け、しかも可燃性のガス発生を伴い、さらに反応雰囲気等特殊な非酸化性雰囲気であるような場合は、反応/処理装置の設計も複雑であり、輸送系と接続するとなれば更に工夫を要することになり、コスト高の要因となる。

【0008】 また各処理段階において、粉体の流動性、密度、凝集等による粒度の変化、発生ガスに起因する内壁への付着等もエンジニアリング的に解決するのに工夫を要する。このような微粉体の性質も踏まえると、原料粉末を最初から粉体のまま焼成、黒鉛化する方法も考えられるが、より安全性、コスト面でメリットのある方法が望まれることになる。

【0009】

【発明の課題】 上記のような問題点に鑑み、本発明者は、バルクメソフェーズを出発原料として、比表面積が小さく、略球状でリチウム電池負極材として、好適な炭素粉末、黒鉛粉末を大量生産で安価に環境、安全面で問題なく得る方法を提供するものである。

【0010】

【課題を解決の手段】 上記のような課題を解決するためには本発明者が提案するのは、メソフェーズ量が80wt%以上でかつ揮発分が25wt%以下であるバルクメソフェーズピッチを平均粒子系3～20μmに粉碎した後、酸素含有率が2～8wt%となるよう軽度酸化処理し、該バルクメソフェーズピッチを等方圧成形法、型込み成形法で加圧成形して得た成形体を必要に応じ後酸化処理をした後、不活性または自己雰囲気中で600℃～3000℃に加熱して炭素化および/または黒鉛化した後、粉碎・整粒することを特徴とする、リチウム電池負極材用炭素または黒鉛粉末の製造法である。

【0011】 すなわち本発明においては、原料のバルクメソフェーズを軽度酸化処理した後、粉末のまま焼成、黒鉛化するのではなく、先ず成形体を得たのち焼成、黒鉛化しこれを粉碎、整粒して略球状の炭素粉末、黒鉛粉末を製造することを特徴とするものである。以下に本発明の炭素粉末、黒鉛粉末及びその製造方法について詳細に説明する。

【0012】 本発明では出発原料として、偏光顕微鏡観察下での視野において光学的異方性を示すメソフェーズ量が80%以上でかつ揮発分が25wt%以下であるバルクメソフェーズピッチを用いる。

【0013】 メソフェーズ量が80%以下では電池化し

た際の容量が低めになる問題があり、揮発分が25%を越えると、後工程の成形後の焼成時に、膨張変形したり、小片に割れたりして、好ましくない。このバルクメソフェーズピッチは平均粒子径 $3 \sim 20 \mu\text{m}$ に粉碎して用いる。 $3 \mu\text{m}$ 以下では粉体のハンドリング性が変わり、取り扱いにくく、 $20 \mu\text{m}$ 以上では最終的に生成される粉体の粒度分布が広範になり、整粒時の得率が下がり、それぞれ好ましくない。

【0014】次に上記のバルクメソフェーズピッチを酸素含有率が2~8wt%となるように軽度酸化処理する。この酸化処理は、後に成形体を粉碎して良好な品質の炭素粉末、黒鉛粉末を得るため重要な工程となる。

【0015】すなわち軽度酸化処理することにより、バルクメソフェーズピッチは不融性され、後に成形体を焼成、黒鉛化し、粉碎する際に粉末の粒子境界（以下粒界）部分から比較的簡単に破断し、しかも1次粒子に近いサイズとなるため、その後の整粒工程における負担も少なくすみ、また得られる粉末形状も球状に近く、また比表面積が $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下と小さなものが得られる。

【0016】もしもバルクメソフェーズピッチを軽度酸化処理することなく成形し、焼成、黒鉛化すると、一度ピッチは溶融してしまい、粒界の維持が不可能になるので、粉碎時には粒度分布の制御が困難で、その後の整粒工程での負担も大きい。

【0017】また得られる炭素粉末、黒鉛粉末も鋭いエッジ部を有するものとなり、略球状とすることができず、さらに破断面に微小な凹凸が多数存在し、比表面積も大きくなる傾向がある。

【0018】この場合、過度に酸化処理してしまうと成形体が得られなくなることがあるので、酸素含有率が2~8wt%となるよう軽度酸化処理とする。上記のようにバルクメソフェーズピッチを軽度酸化処理した後、加圧成形する。この場合の成形法は型込成形、冷間静水圧成形法であることが必要である。

【0019】この点は、最終的に得られる炭素粉末、黒鉛粉末が略球状であるようにするために、必要でもし横押し成形など異方性の強い方法を用いると偏平で充填性の悪いものしか得られない。上記のように加圧成形して得られた成形体を、そのままあるいは熱風循環炉中で後酸化処理した後、焼成炉または黒鉛化炉に詰め、不活性又は自己雰囲気中で焼成炭素化および／または黒鉛化を行なう。

【0020】この炭素化、黒鉛化の際の炉詰め、炉出しは、粉体の状態ではなく、成形体としてできるので、粉体を取り扱うため必要な各種容器類が不要となりコスト低減につながる。さらに成形体として処理するので、粉体のままで処理する場合に比べ、単位容積当りの充填重量が3~4倍以上となり、生産性が向上し、大量生産に伴う、新規な設備投資も抑制可能である。

【0021】上記のようにして炭素化、黒鉛化した成形

体を粉碎、整粒する。この粉碎では、粗粉碎、中粉碎については、ジョークラッシャー、ハンマーミル、ローラーミルなどの衝撃力による粉碎方式を用いてよいが、最終の微粉碎工程で、BET比表面積が $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下すなわち表面が平滑な材料を確保できる堅型ジェットミルの使用が好ましい。

【0022】上記のようにして得られた炭素粉末、黒鉛粉末は次のような特徴を有する。まず形状は、エッジレスで角が丸みを帯び、略球状である。粒子の長径 a と短径 b の比 a/b が $1 \leq a/b \leq 3$ である。

【0023】かかる略球状であることにより、電池として使用した場合、充填性、ハンドリング性、ペースト化後のコーティング性においてすぐれたものを提供できる。また、表面に微小な凹凸のない平滑なもので、 N_2 ガス吸着によるBET法比表面積が $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものである。

【0024】さらにレーザーラマン分光法測定におけるスペクトルで炭素網面の積層構造を示す 1580 cm^{-1} 付近のピークと乱層構造を示す 1360 cm^{-1} 付近のピークの強度比 I_{1360}/I_{1580} で表わされるR値が、励起波長 5145 \AA を用いた時、0.45以下であり、結晶構造が発達して高容量の電池が得られる効果がある。

【0025】

【発明の効果】本発明によると、略球状の炭素粉末、黒鉛粉末を容易に、安価に、大量に生産することが可能になる。すなわち、粉末のまま炭素化、黒鉛化するのでなく、まず成形体を得て炭素化、黒鉛化して、これを粉碎する方法なので、炭素化、黒鉛化する際の炉詰め炉出しが特別な容器や装置を要せず極めて容易にでき、また単位容積当りの熱処理量が3~4倍以上になり、生産面、コスト面でのメリットはきわめて高い。

【0026】また本発明で得られた炭素粉末、黒鉛粉末は、形状が略球状で、かつ表面が平滑で比表面積が小さい。従ってリチウム電池負極材として用いた場合、充填性、ハンドリング性、ペースト化後のコーティング性にすぐれ、電池容量の面でもメリットが高い。以上のように、本発明は工業上きわめて有用である。

【0027】

【実施例および比較例】

【実施例1】偏光顕微鏡による観察で光学的異方性を示すメソフェーズ量が95wt%、軟化点 300°C で揮発分18wt%のバルクメソフェーズを平均粒子径 $10 \mu\text{m}$ に粉碎した。この原料粉末の酸素含有率は0.7wt%であった。これを転動式乾燥炉に投入し、最終的に 250°C で空気雰囲気中で熱処理することにより、酸素と反応させて酸素含有率3.5wt%とした。ついで、冷間静水圧成形法により嵩密度 1.0 g/cm^3 の多孔質成形体を得た。更に、この多孔質成形体を 1000°C にて焼成した後、アチソン式黒鉛化炉に炉詰めし、黒鉛

化処理を行った。

【0028】1000℃における焼成後も、アチソン式黒鉛化炉における黒鉛化後においても成形体は崩れることもなく、ハンドリング上の問題は起きなかった。黒鉛化後の多孔質成形体の嵩密度は 1.4 g/cm^3 であった。これを粗粉碎、中粉碎、微粉碎を行い、更に整粒することによって、平均粒子径 $9.2 \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $32 \mu\text{m}$ 、比表面積 $2.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $a/b=2$ 、及びラマン分光光度法におけるR値0.28の黒鉛粉体を得た。

【0029】

【実施例2】偏光顕微鏡による観察で光学的異方性を示すメソフェーズ量が80wt%，軟化点350℃で揮発分24wt%のバルクメソフェーズピッチを平均粒子径 $7 \mu\text{m}$ に粉碎した。この原料粉末の酸素含有率は1.4wt%であった。これを実施例1の方法で酸化処理を行い、最終的に320℃で処理し、酸素含有率を5.6wt%とした。次いで、型込め成形により、嵩密度 0.8 g/cm^3 の多孔質成形体を得、さらにこの成形体を熱風循環炉中に投入して、エージング（後酸化）を行い、酸素含有率を9.3wt%とした。

【0030】この後、この成形体を焼成することなく直接アチソン式黒鉛化炉に炉詰めして黒鉛化処理を行った。黒鉛化された成形体は、特に崩れることもなく、炉出し可能で、嵩密度 1.38 g/cm^3 であった。ついで、粉碎、整粒処理することによって平均粒子径 $6.5 \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $30 \mu\text{m}$ 、比表面積 $3.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $a/b=1.8$ 及びレーザーラマン値R値0.40の黒鉛粉体を得た。

【0031】

【比較例1】実施例1で用いた平均粒子径 $10 \mu\text{m}$ としたバルクメソフェーズピッチを酸化処理せずに型込め成形し、嵩密度 1.0 g/cm^3 とした成形体を焼成して、1000℃処理したところ、発泡膨張し、成形体の形が大きく変型し、かつピッチが一度熔融してから炭化したために、当初の粒界が維持できなくなり、初期の形

* 態での仕上げは不可能となった。

【0032】

【比較例2】偏光顕微鏡下でのメソフェーズ量60wt%，軟化点280℃，揮発分38wt%のバルクメソフェーズピッチを粉碎し、平均粒子径 $10 \mu\text{m}$ に粉碎した。その酸素含有率は1.2wt%であった。これを実施例1と同様の方法で酸化処理し、最終的に230℃で処理した。酸素含有率は5.2wt%であった。実施例1に従って冷間静水圧成形し、嵩密度 0.8 g/cm^3 の多孔質体を得、1000℃にて焼成を行ったところ、揮発分（低分子量成分で酸化処理を施しても架橋反応が進行しにくい成分）の残留が多かったため、クラックが多数発生し、焼成品は多くの小片に分れてしまった。

【0033】

【実施例3】実施例1，2で得られた黒鉛粉末を用いて以下のようにして電池を作成して特性を評価した。本来は炭素材料は、負極として用いるが、本試験では対極にリチウム金属を用いたために、Li金属を負極とし、炭素材料は正極として評価した。電極の製造は、調整された炭素材料90重量部と、ポリフッ化ビニリデン10重量部にN-メチルー2-ピロリドン併せて三本ロールにて練り、ペースト化し、これをコーターを用いて銅箔上に塗工し、乾燥させた。

【0034】まずここまでの段階で、ペースト状物質の銅箔への塗工性について、外観検査、密着性を確認した。その結果、ハンドリング性、塗工性共に良好であった。乾燥後、銅箔より剥離させ、 3 cm^2 の面積になるように円形に打ち抜き、SUS鋼と共に加圧成形して正極とした。対極としてLi金属を用いて電解液として1MLiCl₄-EC/DEC（体積比1：1）を用いて、二極式試験セルを構成して、定電流で充放電サイクル試験を行った。測定条件は電圧範囲0～1.5V，電流密度 0.1 A/cm^2 、温度30℃である。試験結果を表1にまとめて示す。

【表1】

	実施例1	実施例2
容量 (mAh/g)	340	309
効率 (%)	92	92
50サイクル後の (%) 容量保持率	92	90

【0035】

※が40%，軟化点が280℃，揮発分25wt%のメソフェーズピッチを実施例1と同様に処理を行って、酸素

含有率3.3wt%としたものを冷間静水圧加圧法にて成形後、粉碎し、平均粒径 $10.2\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $35\mu\text{m}$ 、比表面積 $4.2\text{m}^2/\text{g}$ 、 $a/b=2$ 及びR値0.49の黒鉛粉末を得た。これを実施例3の方法に従 *

*い、テストセルを作り充放電試験を行ったところ、容量が 270mAh/g と実施例1,2に比べて低くなった。なお塗工性については、実施例1,2と同様特に問題なかった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 C 3/10			C 1 0 C 3/10	
H 0 1 M 4/02			H 0 1 M 4/02	D